Münster 1937 No 4 Med DiSS

Aus dem Pharmakologischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster/Westf.
Direktor Prof. Dr. Lendle.

Über den Einfluß der Chloride der Alkalien und Erdalkalien auf die Stärkeverzuckerung durch diastatische Fermente.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Kurt Bartscher
aus Förde Krs. Olpe.

1937

Buchdruckerei Beyer & Hausknecht K.-G., Bielefeld

Dekan: Professor Dr. Mayr.
Referent: Dr. med. et Dr. phil. W. Haarmann.
Korreferenten: Professor Dr. Lendle,
Professor Dr. Rosemann.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster (Westf.).

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547223_0139

Im Schrifttum sind zahlreiche Untersuchungen über Diastasen und deren Beeinflussung durch Neutralsalze beschrieben worden. Man sollte daher erwarten, daß Arbeiten über dieses Gebiet wenig lohnend wären. Vergleicht man jedoch die vorliegenden Befunde, so sieht man, daß die Versuchsanordnungen der einzelnen Autoren sehr verschieden sind.

Die Bestimmung der Wirksamkeit von diastatischen Fermenten, wie überhaupt von Fermenten, wird zumeist auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen. Es wird einmal die Veränderung des Substrats beobachtet, oder aber es werden die gebildeten Spaltprodukte bestimmt. Auf dem Stärkeabbau angewandt, stehen zur Messung der Substratveränderung das Verschwinden der Jodreaktion und die Abnahme der inneren Reibung zur Verfügung. Sehr leicht ausführbar und deswegen von vielen Autoren benutzt ist die von Wohlgemuth[1]) angegebene Methode der Jodfärbung. Das Verschwinden der Jodfärbung zeigt an, daß die Stärke verschwunden ist unter Bildung von Dextrinen, aus denen sich das Endprodukt der Stärkespaltung, die Maltose, bildet. Wie bei allen Nährstoffen, so erfolgt auch der Abbau der Stärke stufenweise. Dabei ist der Abbau fast stets das Werk nicht eines einzelnen, sondern mehrerer Fermente. Der gesamte Fermentkomplex, der den Abbau der Stärke bis zu seinem Endprodukt bewirkt, bezeichnet man als Amylase. Die Amylase besteht, wie sich aus ihrer Wirkung leicht herleiten läßt, zum mindesten aus zwei Fermenten. Die erste Komponente führt die Stärke in Dextrine über und bewirkt das Verschwinden der Jodfärbung. Man bezeichnet sie deshalb auch als Dextrinogen-Amylase. Die zweite Komponente führt das Dextrin in Maltose über, und man nennt sie wegen der zuckerbildenden Wirkung Saccharogenamylase.

Bei gleichzeitiger Untersuchung der Dextrinbildung und der Zuckerbildung stellte Holmbergh[2]) eine hochgradige Aktivierung der Dextrinase durch n/10 KJ fest, dagegen aber eine Hemmung der Zuckerbildung. Diese Feststellung ist also wieder ein Beweis für die Existenz von zwei Fermenten. Zuverlässig und brauchbar für die Untersuchungen von Amylasewirkungen ist nur die quantitative Bestimmung der durch die Diastase entstehenden Maltose. Alle mit der Wohlgemuth'schen Methode gewonnenen Erfahrungen sagen nichts Sicheres aus über die diastatische Wirksamkeit von Amylase-Diastasepräparaten. Der Verzuckerungsgrad kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden, z. B. nach Bertrand mittels Fehlingscher Lösung oder wie in der vorliegenden Arbeit nach Will-

[1]) Biochem. Ztschr. 9, 1, 1908.
[2]) Biochem. Ztschr. 145, 244, 1924.

stätter und Schudel[3]). Die aktivierende Wirkung von Chloriden auf tierische Amylasen ist seit langem bekannt[4]). Cole[5]) fand eine starke Steigerung der Wirksamkeit der Speichelamylase, gemessen an der Dextrinbildung, durch die Chloride der Alkalien und Erdalkalien. Als unterste Grenze der Kochsalzwirkung fand er eine Verdünnung von etwa 0,002%. Die begünstigende Wirkung des Kochsalzes beruht nach ihm auf der Anwesenheit des Cl-Ions und nicht des Kations, was er daraus folgert, daß Kalium-, Ammonium-, Magnesium- und Bariumchlorid in aequinormalen Lösungen, nicht aber andere Natriumsalze das NaCL ersetzen können.

Wohlgemuth[4]) erhob mit der von ihm angegebenen Methode der Jodfärbung die gleichen Befunde und zog aus seinen Ergebnissen die gleichen Schlußfolgerungen wie Cole. Die Pankreasdiastase verhält sich den Chloriden und anderen Neutralsalzen gegenüber wie die Speicheldiastase. Hieraus schließt Wohlgemuth, daß die beiden Diastasen identisch sind.

Bang[7]) bestätigt mit seiner von ihm angegebenen Zuckertitrationsmethode die Befunde Wohlgemuths. Die $CaCl_2$-Versuche stimmen mit den NaCl-Versuchen gut überein, wenn der Cl-Gehalt berücksichtigt wird. Das Optimum der Kochsalzlösung liegt etwa bei der Kochsalzkonzentration bei ca. 0,05—0,1%. Der physiologische Kochsalzgehalt des Speichels liegt zwischen 0,5‰ und 2‰. Der Speichel besitzt also ungefähr einen Kochsalzgehalt, bei dem das Ptyalin optimal arbeitet. Die Diastasewirkung des Speichels läßt sich dementsprechend durch Kochsalz nicht weiter verstärken. Gegen hohe Kochsalzkonzentrationen ist die Speicheldiastase sehr wenig empfindlich. Bei Gegenwart von 6,5% NaCl, also einer rund 7-fach isotonen Lösnug, ist der Speichel fast unverändert wirksam. Hemmung: 4%. Bei 13% Kochsalz macht die Hemmung erst 16% aus, ja selbst eine Sättigung der Stärkelösung mit NaCl hebt die Ptyalinwirkung noch nicht vollständig auf. Die Speicheldiastase ist mithin gegen hypertone NaCl-Lösung sehr wenig empfindlich. Weiterhin macht Bang die bemerkenswerte Feststellung, daß dialysierter, also von Salzen weitgehend befreiter Speichel, bereits durch sehr geringe Mengen von sekundärem Natriumphosphat stark in seiner Wirkung beeinträchtigt wird und daß bereits n/100 Natriumphosphatlösung die Ptyalinwirkung vollkommen aufhebt. Durch Zusatz von NaCl geht die Wirkung des Phosphats verloren. Hier genügen schon geringe NaCl-Mengen von 0,001%, während 0,1% die Zuckerbildung auf den 2½-fachen Betrag der Kontrolle ohne Phosphat erhöht. Das Ptyalin wird durch das Phosphat nicht zerstört. Primäres Phosphat bewirkt gleichfalls eine Hemmung der Diastasewirkung, die in gleichen Konzentrationen aber weit schwächer ist als beim sekundären Phosphat. Bei der Konzentration 1:100 heben primäres wie auch sekundäres Natriumphosphat die Wirkung des

[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 51, 780, 1918.

[4]) Lindtner, J. prakt. Chem. 36, 481, 1887.

[5]) J. of. physiol. 30, 202, 281, 1903; zitiert nach Malys, Jahresber. über die Fortschr. d. Tierchem. 33, 1055, 1903.

[6]) Biochem. Ztschr. 9, 1, 1908.

[7]) Biochem. Ztschr. 32, 417, 1911.

dialysierten Speichels vollkommen auf. Im Gegensatz zum sekundären Phosphat läßt sich die Hemmung des Monophosphats nicht durch NaCl-Zusatz beseitigen, wohl aber durch Zusatz von sekundärem Phosphat infolge Veränderung der Reaktion durch die Pufferwirkung des Phosphatgemisches. Die Inaktivierung des Ptyalins durch sekundäres Phosphat beruht nach Ringer[8]) auf der starken Empfindlichkeit der diastatischen Fermente gegen alkalische Reaktion. Die Verbindung mit NaCl schützt das Ferment gegen den Zerfall, was auch daraus hervorgeht, daß dialysierter Speichel sehr rasch dauernd inaktiviert wird, während nichtdialysierter Speichel infolge seines NaCl-Gehaltes das Ptyalin monatelang wirksam hält. Michaelis und Pechstein[9]) bestätigen mit der Wohlgemuth'schen Versuchsanordnung im Wesentlichen die Befunde von Wohlgemuth und Bang. Die Chloride förderten die Ptyalinwirkung in folgender Reihenfolge: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl = KCl$. Die Diastase verbindet sich mit Salzen zu Doppelverbindungen, von denen jedes einzelne seine besondere Eigenschaften hat. Hierfür ist nach ihnen das Anion des betreffenden Salzes maßgebend, nicht aber das Kation. Förderungswirkungen durch Salze treten bei optimalen PH auf, noch stärker aber bei schwach alkalischer Reaktion.

Auch die Pankreasamylase wird nach Willstätter[10]) und Mitarbeitern durch Chlorion bei optimaler Azidität und in viel höherem Maße bei schwach alkalischem Milieu aktiviert.

Nach Hahn und Mitarbeiter[11]) bestehen komplizierte Wechselbeziehungen zwischen der Wasserstoffzahl und der Salzwirkung. Die Salze hemmen in höheren Konzentrationen bei Verschiebung ins Saure gegenüber dem Puffer allein, fördern jedoch bei Verschiebung nach der alkalischen Seite hin. Das gilt nach Hahn für die Speichel-, Malz- und Pankreasdiastase. Diese Jonenwirkungen sollen Veränderungen der Kolloidstruktur des Fermentes hervorrufen. Alle Salze, die die Flockung fördern, verkleinern die kolloidalen Teilchen des Fermentes, somit die Oberfläche, und hemmen mithin die Fermentwirkung und umgekehrt. Die Hahn'schen Versuche wurden mit der Wohlgemuth'schen Methode angestellt.

Die pflanzlichen Diastasen verhalten sich Salzen gegenüber anders. Ihre Wirkung läßt sich durch Neutralsalze nicht steigern. Als erster zeigte Wohlgemuth[12]), daß die Pankreasdiastase durch Blutserum, wohl hauptsächlich durch seinen NaCl-Gehalt, stark in seiner Wirkung gesteigert wird, nicht aber Malzamylase.

Koga[13]) dehnte diese Befunde auf das NaCl aus. Koga schreibt: „Durch den Serumaktivator haben wir ein schnelles und sicheres Mittel, tierische und pflanzliche Diastasen von einander zu unterscheiden.“

[8]) Ztschr. f. physiol. Chem. 82, 484, 1912.

[9]) Biochem. Ztschr. 59, 77, 1914.

[10]) Willstätter, Waldschmidt-Leitz und Hesse: Zeitschr. f. physiol. Chem. 126, 143, 1923.

[11]) Hahn u. Harpuder: Ztschr. f. Biol. 41, 287, 1920.

[12]) Biochem. Ztschr. 30, 303, 1911.

[13]) ebd. 142, 159, 1923.

Aus allem bisher besprochenen Arbeiten geht hervor, daß die Einwirkung der Chloride der Alkalien und Erdalkalien, die von allen fast lediglich dem Cl-Ion zugeschrieben wird, durchaus nicht ausreichend geklärt ist. Vor allem sind die Unterschiede in der Wirkungsweise der verschiedenen Chloride noch nicht genügend herausgearbeitet worden. Es ist nicht anzunehmen, daß lediglich das Cl-Ion maßgebend und die Wirkung des Kations nebensächlich sein soll. Die Wirkung der Chloride wurde meist in gleichen normalen Konzentrationen miteinander verglichen. In der vorliegenden Arbeit soll ein neuer Weg beschritten werden, bei dem an sich gleichfalls annähernd gleiche normale Konzentrationen der Chloride angewandt wurden, die aber auf gleichen osmotischen Verhältnissen aufgebaut sind. Da die Chloride der Alkalien und Erdalkalien in wässriger Lösung praktisch vollkommen dissoziert sind, ergeben sich für die Chloride der Alkalien auch annähernd gleiche normale Konzentrationen. Das Gleiche gilt für die Chloride der Erdalkalien. Gleiche osmotische Konzentrationen bedeuten aber nur innerhalb der einwertigen bzw. zweitwertigen Kationen auch gleiche normale Konzentrationen. Der Cl-Gehalt einer isotonen Lösung eines Alkalichlorids beträgt etwa zwei Drittel einer isotonen Lösung eines Erdalkalichlorids. Untersucht wurden die Chloride folgender Alkalien und Erdalkalien: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba. Die Konzentration in den Versuchsansätzen betrug 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 fache Isotonie. Unter isotoner Lösung verstehen wir in der vorliegenden Arbeit eine Lösung, die wie die Salze des Blutserums den Gefrierpunkt um 0,56° erniedrigen. Eine 2 fach isotone Lösung hat also den Gefrierpunkt von —1,12°. Der Einfluß der Chloride wurde geprüft an der Zuckerbildung aus Stärke durch folgende diastatische Fermente: 1. Ptyalin, 2. Pankreasdiastase und 3. Malzdiästase. Zu den Ptyalinversuchen wurde frisch gewonnener, nicht dialysierter Speichel verwendet, zu den Pankreasdiastaseversuchen Pankreatin (abs. Merck) und zu den Malzdiastaseversuchen Diastase (abs. Merck). Die gebildete Maltose wurde jodometrisch nach Willstätter und Schudel[14]) bestimmt. Auf den Stärkeabbau angewandt, ist die Versuchsanordnung von Willstätter Waldschmidt-Leitz und Hesse[15]) beschrieben. 1 ccm n/10 Jod entspricht 17,1 mg Maltose. Die Konzentration der löslichen Stärke in den Versuchsansätzen war 1% bei einem Gesamtvolumen von 25 ccm. Es wurden jeweils für jedes Ferment drei Versuchsreihen angesetzt. In der ersten Versuchsreihe bestand eine saure Reaktion, die durch Acetatpuffer ($P_H = 5{,}65$, m/75) hergestellt wurde. In der zweiten Versuchsreihe diente destilliertes Wasser als Suspensionsflüssigkeit und in der dritten Versuchsreiche ein alkalischer Boratpuffer $P_H = 8{,}15$, m/75, der aus Borax + Borsäure hergestellt wurde.

[14]) Willstätter u. Schudel, l. c.

[15]) Willstätter, Waldschmidt-Leitz und Hesse: Ztschr. f. physiol. Chem. 126, 143, 1923.

Tabelle 1a. Speichel.

Zusätze	mg Maltose					
	P_H=5,65		= 7,00		= 8,15	
	Acetatpuffer		dest. Wasser		Boratpuffer	
	1	2	1	2	1	2
Kontrolle	65,2	6o,o	65,5	64,9	18,6	2o,7
LiCl o,25 isoton	72,5	69,o	67,5	69,o	35,2	41,4
" " o,5 "	69,6	67,2	66,o	63,6	31,7	32,7
" " 1 "	65,2	64,o	63,5	62,5	26,2	28,2
" " 2 "	56,5	53,9	53,8	53,5	2o,o	21,1
" " 4 "	47,o	46,5	44,1	46,6	14,5	16,9
NaCl o,25 "	74,5	73,5	75,o	74,o	51,o	62,8
" o,5 "	72,5	7o,8	68,2	71,5	47,5	62,5
" 1 "	69,5	68,5	67,5	7o,o	46,5	59,3
" 2 "	65,2	64,2	67,o	68,2	41,4	54,5
" 4 "	6o,5	59,7	61,8	62,o	38,o	5o,4
KCl o,25 "	75,5	74,o	74,5	75,2	57,2	7o,3
" o,5 "	74,5	74,o	73,9	74,5	55,1	68,5
" 1 "	73,1	71,5	73,o	72,5	54,8	68,5
" 2 "	71,5	7o,5	72,o	72,5	54,8	66,o
" 4 "	67,o	66,3	66,5	67,o	54,5	66,o
$MgCl_2$ o,25 "	76,o	76,o	74,o	75,5	57,3	66,o
" o,5 "	67,o	67,2	66,5	74,5	57,o	65,8
" 1 "	65,2	63,5	64,2	64,5	46,5	53,o
" 2 "	61,5	61,o	6o,5	61,5	41,4	45,9
" 4 "	56,2	55,o	53,8	55,2	36,2	42,o
$CaCl_2$ o,25 "	72,o	71,5	71,o	71,6	61,5	7o,5
" o,5 "	66,6	67,6	68,4	69,6	61,5	69,6
" 1 "	66,5	65,5	65,o	66,5	59,5	69,5
" 2 "	61,5	59,6	59,6	6o,6	59,2	68,2
" 4 "	54,5	53,8	54,8	52,5	54,o	62,o
$SrCl_2$ o,25 "	73,o	71,8	7o,4	71,6	58,o	72,o
" o,5 "	71,o	7o,o	7o,4	7o,5	57,2	74,5
" 1 "	69,8	69,8	7o,o	69,6	55,5	73,1
" 2 "	62,o	6o,o	65,5	66,2	54,8	74,8
" 4 "	47,o	45,5	4o,o	47,5	54,5	69,o
$BaCl_2$ o,25 "	76,4	74,5	74,5	75,2	6o,o	73,9
" o,5 "	74,5	71,5	71,6	73,5	6o,6	75,4
" 1 "	68,o	67,o	67,5	69,o	62,5	75,6
" 2 "	66,2	64,5	64,5	65,o	63,o	67,o
" 4 "	6o,5	59,6	59,4	59,6	63,o	76,o

Tabelle 1b. Speichel.

Zusätze	Maltose : % der Kontrolle								
	P_H=5,65			= 7,00			= 8,15		
	Acetat=puffer			dest. Wasser			Boratpuffer		
	1	2	Mit=tel	1	2	Mit=tel	1	2	Mit=tel
Kontrolle	1oo	1oo	1oo	1oo	1oo	1oo	1oo	1oo	1oo
LiCl o,25 isoton	111	115	113	1o3	1o6	1o5	189	2oo	195
" " o,5 "	1o7	112	11o	1o1	99	1oo	163	158	161
" " 1 "	1oo	1o6	1o3	97	96	97	141	137	139
" " 2 "	87	9o	89	82	83	83	1o7	1o2	1o5
" " 4 "	72	78	75	67	72	7o	78	82	8o
NaCl o,25 "	114	122	118	115	114	115	274	3o4	289
" o,5 "	111	118	115	1o4	11o	1o7	256	3o2	279
" 1 "	1o6	114	11o	1o3	1o8	1o6	25o	286	268
" 2 "	1oo	1o7	1o4	1o2	1o6	1o4	222	254	238
" 4 "	93	99	96	94	96	95	2o4	244	224
KCl o,25 "	116	123	12o	114	116	115	3o7	34o	324
" o,5 "	114	123	119	113	115	114	296	332	314
" 1 "	112	119	116	112	112	112	295	332	314
" 2 "	11o	117	114	11o	112	111	295	32o	3o8
" 4 "	1o3	11o	1o7	1o2	1o4	1o3	292	32o	3o6
$MgCl_2$ o,25 "	117	126	122	113	117	115	3o7	32o	314
" o,5 "	1o3	112	1o8	1o2	115	114	3o6	318	312
" 1 "	1oo	1o6	1o3	98	1oo	99	25o	255	253
" 2 "	94	1o2	98	92	95	94	222	216	219
" 4 "	85	92	89	82	85	84	194	2o4	199
$CaCl_2$ o,25 "	111	119	115	1o8	111	11o	326	34o	333
" o,5 "	1o5	113	1o9	1o4	1o7	1o6	326	336	331
" 1 "	1o2	1o9	1o6	1oo	1o3	1o2	32o	335	328
" 2 "	94	99	97	91	94	93	314	33o	322
" 4 "	73	9o	82	84	81	83	29o	3oo	295
$SrCl_2$ o,25 "	112	119	116	1o7	111	1o9	311	347	329
" o,5 "	1o9	117	113	1o7	1o9	1o8	3o7	36o	334
" 1 "	1o7	116	112	1o7	1o7	1o7	296	353	325
" 2 "	95	1o1	98	1oo	1o2	1o1	294	352	322
" 4 "	72	74	73	61	73	67	292	333	313
$BaCl_2$ o,25 "	117	124	121	114	116	115	322	356	339
" o,5 "	114	119	117	11o	113	112	326	364	345
" 1 "	1o4	111	1o8	1o3	1o5	1o4	335	365	35o
" 2 "	1o2	1o4	1o5	99	1o1	1oo	337	367	352
" 4 "	93	99	96	91	92	92	337	367	352

Versuchsreihe 1.

Versuchsreihe 1 hat den Einfluß der Alkali- und Erdalkalichloride auf die Verzuckerung der Stärke durch die Speichldiastase zum Gegenstand. Die Konzentration des Speichels in den Versuchen betrug 1:100, die Versuchsdauer 2 Std., die Versuchstemperatur 20°. Als Suspensionsflüssigkeit dienten, wie auch in den später zu besprechenden Versuchen, Acetat-

puffer $P_H = 5{,}65$, m/75, destilliertes Wasser und Boratpuffer $P_H = 8{,}15$, m/75. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 a und 1 b zusammengefaßt. Die a-Tabellen enthalten die im Gesamtansatz gefundenen Maltosemengen in mg. Die b-Tabellen die Zuckerbildung in % des Kontrollversuches.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Wirksamkeit des Ptyalins in schwach saurer und neutraler Lösung durch die Chloride in der gleichen Weise verändert wird, auch in gleicher Stärke. In stärkeren Verdünnungen regen sämtliche Chloride die Zuckerbildung in saurer und neutraler Lösung an. Mit ansteigender Konzentration geht der fördernde Einfluß verloren und macht in den höchsten Konzentrationen mit Ausnahme von Kaliumchlorid einer Hemmung Platz. In isotoner Lösung ist in allen Fällen der Stärkeabbau noch nicht gestört. In 2-fach isotoner Lösung tritt nur bei Lithiumchlorid eine starke Hemmung auf, nicht aber bei den übrigen Chloriden; KCl wirkt sogar noch ausgesprochen fördernd. In 4-fach isotoner Lösung hemmen besonders stark Lithium- und Strontiumchlorid, während Kalzium- und Magnesiumchlorid die Zuckerbildung mittelstark verzögern. Natrium-, Barium- und Kaliumchlorid sind fast ohne Einfluß. Das Wirkungsbild verschiebt sich vollkommen, wenn der Stärkeabbau sich nicht in saurer, bzw. neutraler, sondern in schwach alkalischer Lösung vollzieht. Zunächst einmal ist die Zuckerbildung erheblich geringer als in saurer Lösung. Durch Chloridzusatz wird der stark hemmende Einfluß der alkalischen Reaktion vollkommen ausgeglichen, wie aus den absoluten Werten der gebildeten Maltose deutlich sichtbar ist. Die Chloride (Tabelle 1 a) schützen das Ferment vor der Schädigung gegen die alkalische Reaktion. Sämtliche Chloride mit Ausnahme des Lithiumchlorids, das die Zuckerbildung nur auf das Doppelte erhöht, haben in stärkeren Verdünnungen die gleiche fördernde Wirkung. Die Zuckerbildung beträgt rund das dreifache der Kontrolle. Unterschiede im Verhalten der Chloride kommen erst heraus, wenn wir die Konzentration der Chloride erhöhen. Es lassen sich zwei Gruppen von Chloriden zusammenstellen, die ein gleiches Verhalten zeigen. Die erste Gruppe umfaßt Lithium-, Natrium- und Magnesiumchlorid, die zweite Gruppe Kalium-, Strontium- und Bariumchlorid. Unter dem Einfluß ansteigender Konzentrationen von Kalium-, Strontium- und Bariumchlorid nimmt die diastatische Kraft des Speichels nicht ab; sie ist selbst in vierfacher isotoner Lösung der Salze unverändert. Anders beim Lithium, Natrium- und Magnesiumchlorid. Hier geht die Zuckerbildung mit ansteigender Konzentration stark herunter, am stärksten beim Lithiumchlorid In zweifach isotoner Lösung entspricht die Zuckerbildung der des Kontrollversuches, ist nur halb so hoch wie in 0,25-fach isotoner Lösung. In vierfach isotoner Lösung tritt sogar eine Hemmung von 20% auf. Der Abfall der Zuckerbildung durch Natrium-Magnesiumchlorid ist erheblich schwächer, er beträgt beim Übergang von 0,25-fach isotoner Lösung zu 4-fach isotoner Lösung $^1/_4$ bzw. $^1/_3$. Im Gegensatz zum Lithiumchlorid verläuft die Zuckerbildung in 4-fach isotoner Lösung doppelt so schnell wie in der Kontrolle.

Auch für Calcium-, Kalium- und Strontiumchlorid ist bei hohen Konzentrationen gegenüber stärkeren Verdünnungen ein gleiches Nachlassen der diastatischen Kraft des Speichels angedeutet, während beim Bariumchlorid die diastatische Kraft leicht zunimmt.

Überblicken wir die in alkalischer Lösung mit den Chloriden erzielten Ergebnisse, so drängt sich uns bei Kenntnis der Atomgewichte der Alkali- und Erdalkalimetalle eine in die Augen springende Gesetzmäßigkeit der Chloridwirkung auf. Diese Beziehungen werden deutlich, wenn wir den Quotienten bilden aus der Zuckerbildung in 4-fach isotoner Lösung zur Zuckerbildung in 0,25-fach isotoner Lösung. Der Quotient ist umso niedriger, je niedriger das Atomgewicht des betreffenden Metalles ist. Metalle von annähernd gleichem Atomgewicht wie Natrium, Magnesium, bzw. Kalium und Calcium ergeben somit jeweils den gleichen Quotienten. In der folgenden Tabelle sind die Atomgewichte der Metalle und Quotienten angegeben.

Tabelle 2.

E.	A. G.	Qu.	E.	A. G.	Qu.
Li	6,94	0,43	—	—	—
Na	23,00	0,78	Mg	24,32	0,66
K	39,10	0,94	Ca	40,07	0,89
—	—	—	Sr	87,63	0,95
—	—	—	Ba	137,37	1,04

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Abnahme der Zuckerbildung mit ansteigender Konzentration der Salze umso stärker ist, je niedriger das Atomgewicht des Alkali- bzw. des Erdalkalimetalles ist. Die Giftwirkung des Lithiums ist also am stärksten; beim Barium fehlt jeder hemmende Einfluß. Natrium- und Magnesiumchlorid sind in gleichen osmotischen Konzentrationen gleich stark wirksam. Das gleiche gilt auch für Kalium- und Calciumchlorid. Natrium und Magnesium bzw. Kalium und Calcium haben annähernd das gleiche Atomgewicht.

Die Versuche zeigen eindeutig, daß, nicht wie bisher angenommen wurde, für die aktivierende Wirkung der Chloride, Alkali- und Erdalkalimetalle nur des Cl-Ion maßgebend ist, sondern auch das Kation. Besonders eindrucksvoll treten diese Beziehungen für das Lithium in Erscheinung. Von einer eigentlichen Sonderstellung des Lithiums kann nicht gesprochen werden, da vom Lithium über das Natrium und Magnesium fließende Übergänge zu den anderen Alkalien bzw. Erdalkalien bestehen.

Versuchsreihe 2.

Die Konzentration des Fermentes in den Pankreatinversuchen betrug 1 : 10 000, die Versuchsdauer 2 Stunden. Das für die Versuche verwandte Pankreation Merck gibt in einer Verdünnung 1 : 10 000 mit $AgNO^3$ in salpetersaurer Lösung eine leichte Opaleszens, ist also nicht vollkommen frei von Chloriden.

Wie aus den Tabellen 3a und 3b hervorgeht, ist die Wirkung der Chloride in saurer Acetatlösung und ungepufferter Lösung gleich, wie es auch für die Speicheldiastase der Fall ist. Sämtliche Chloride steigern die Zuckerbildung aus Stärke in geringem Umfang und zwar in 0,25-fach isotoner Lösung um rund 15%. Mit ansteigender Konzentration läßt der fördernde Einfluß nach. Zu einer leichten Hemmung in 4-fach isotoner

Tabelle 3a. Pankreatin.

Zusätze	mg Maltose					
	P_H=5,65		= 7,00		= 8,15	
	Acetatpuffer		dest.Wasser		Boratpuffer	
	1	2	1	2	1	2
Kontrolle	67,5	56,0	81,4	81,4	9,7	14,5
LiCl 0,25 isoton	74,5	64,6	94,0	93,0	51,0	55,0
" 0,5 "	73,4	62,0	93,4	92,6	38,6	42,0
" 1 "	71,0	58,4	92,6	91,2	30,4	31,8
" 2 "	68,2	53,8	88,0	88,2	21,7	22,6
" 4 "	65,5	52,7	85,4	83,0	15,2	13,1
NaCl 0,25 "	75,6	62,6	94,6	95,0	65,0	75,5
" 0,5 "	75,5	62,6	94,0	94,5	57,0	71,1
" 1 "	74,5	60,0	93,0	92,6	56,5	70,5
" 2 "	72,5	58,4	92,5	91,5	56,5	71,5
" 4 "	67,5	54,0	91,4	89,0	56,1	71,0
KCl 0,25 "	77,0	64,0	95,5	95,0	68,4	77,0
" 0,5 "	76,0	62,6	94,0	94,5	64,0	75,5
" 1 "	75,0	60,0	93,5	94,5	63,6	76,0
" 2 "	72,4	57,0	93,4	93,0	61,0	72,0
" 4 "	70,0	55,0	90,0	89,5	62,6	74,5
$MgCl_2$ 0,25 "	74,0	62,6	93,0	94,0	56,5	75,0
" 0,5 "	72,2	60,5	83,0	85,0	54,0	73,0
" 1 "	70,4	58,3	81,4	83,0	54,5	74,0
" 2 "	62,0	49,6	79,0	82,0	54,8	75,0
" 4 "	53,5	42,0	74,4	76,6	54,6	75,6
$CaCl_2$ 0,25 "	77,0	63,6	94,0	92,6	56,0	70,0
" 0,5 "	74,0	60,6	91,2	89,5	59,4	72,5
" 1 "	72,5	57,0	89,0	86,5	62,0	74,0
" 2 "	67,2	54,0	82,0	79,6	67,2	75,0
" 4 "	62,0	49,0	72,2	71,5	65,5	78,5
$SrCl_2$ 0,25 "	76,0	62,5	95,5	95,0	63,0	72,5
" 0,5 "	74,5	60,0	93,4	91,6	58,6	71,5
" 1 "	73,4	58,5	92,0	89,0	54,5	67,0
" 2 "	68,2	53,6	90,0	88,0	53,8	68,4
" 4 "	65,2	51,0	85,5	82,4	62,0	71,0
$BaCl_2$ 0,25 "	76,0	62,6	94,5	94,0	62,0	72,0
" 0,5 "	75,5	61,5	93,5	92,5	60,5	71,0
" 1 "	73,5	60,5	90,5	91,0	63,5	71,5
" 2 "	70,5	54,5	88,0	87,5	65,5	72,5
" 4 "	64,8	49,4	80,5	81,0	67,0	74,0

Tabelle 3b. Pankreatin.

Zusätze	Maltose in % der Kontrolle								
	P_H= 5,65			= 7,00			= 8,15		
	Acetatpuffer			dest.Wasser			Boratpuffer		
	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel
Kontrolle	100	100	100	100	100	100	100	100	100
LiCl 0,25 isoton	120	114	117	116	115	116	532	378	455
" 0,5 "	116	111	115	115	114	115	400	290	345
" 1 "	115	104	110	114	112	113	314	219	267
" 2 "	101	96	99	108	109	109	225	156	191
" 4 "	97	95	96	105	102	104	157	90	124
NaCl 0,25 "	112	112	112	117	117	117	670	520	595
" 0,5 "	111	112	112	116	116	116	590	490	540
" 1 "	110	107	109	115	114	115	585	485	535
" 2 "	107	104	106	114	113	114	585	494	534
" 4 "	100	96	98	112	110	111	581	488	532
KCl 0,25 "	114	115	115	117	117	117	706	530	618
" 0,5 "	112	112	112	116	117	117	665	520	588
" 1 "	111	107	109	115	117	116	660	523	586
" 2 "	107	102	105	115	115	115	632	495	564
" 4 "	103	99	101	111	110	111	650	512	581
$MgCl_2$ 0,25 "	109	112	111	115	116	116	585	515	550
" 0,5 "	107	108	108	102	105	104	560	503	532
" 1 "	104	104	104	100	103	102	565	510	538
" 2 "	92	89	91	97	102	100	568	515	542
" 4 "	79	75	77	92	96	94	564	530	544
$CaCl_2$ 0,25 "	114	114	114	116	114	115	580	484	536
" 0,5 "	109	108	109	112	110	111	615	496	556
" 1 "	107	102	105	110	106	108	642	510	576
" 2 "	100	97	99	101	98	100	695	516	606
" 4 "	92	88	90	98	97	98	620	540	610
$SrCl_2$ 0,25 "	112	112	112	117	117	117	642	500	571
" 0,5 "	110	107	109	115	113	114	606	493	550
" 1 "	108	105	107	113	110	112	565	465	515
" 2 "	101	96	99	111	109	110	578	470	524
" 4 "	97	91	94	105	101	103	642	486	566
$BaCl_2$ 0,25 "	112	112	112	117	116	117	642	498	570
" 0,5 "	112	110	111	115	114	115	625	488	557
" 1 "	109	108	109	111	112	112	655	493	574
" 2 "	104	98	101	108	108	108	680	498	589
" 4 "	96	88	92	99	100	100	692	510	601

Lösung kommt es nur durch Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid, zu einer stärkeren Hemmung von rund 20% durch Magnesiumchlorid. Das gilt nur für den sauren Acetatpuffer, nicht aber für destilliertes Wasser als Suspensionsflüssigkeit.

In alkalischer Lösung, in der die Zuckerbildung aus Stärke ohne Salzzusatz sehr gering ist, bewirken alle Chloride eine sehr starke Steigerung der Zuckerbildung. In 0,25-fach isotoner Lösung bewirken alle Chloride eine Steigerung der Zuckerbildung auf das 4½—4-fache des Kontrollversuches. Lithiumchlorid ist den anderen Chloriden unterlegen. Mit ansteigender Konzentration tritt nur für das Lithiumchlorid eine starke Abnahme der Wirksamkeit auf, nicht aber für die übrigen Chloride. Selbst in 4-fach isotoner Lösung ist die Zuckerbildung unverändert. Beim Lithiumchlorid beträgt sie nur ¼ der in 0,25-fach isotoner Lösung gebildeten Maltose. Aber auch bei dieser Konzentration ist die Wirksamkeit der Pankreasamylase noch nicht herabgesetzt. Die Abhängigkeit der Chloridwirkung vom Kation, wie wir sie in den Speichelversuchen beobachteten, tritt bei der Pankreasamylase nicht auf. Wir können hier mit Recht von einer Sonderstellung des Lithiums sprechen, das sich vollkommen abweichend von den übrigen Chloriden verhält.

Überblicken wir die bei der Pankreasamylase erzielten Ergebnisse, so können wir zu der Annahme verleitet werden, daß es tatsächlich nur auf die Cl-Ionwirkung ankommt, wie das von früheren Autoren auch angenommen wurde. Da aber das Lithiumchlorid vollkommen aus dem allgemeinen Rahmen herausfällt, trifft diese Annahme nicht zu. In hinreichend starken Verdünnung unter 0,25-facher Isotonie haben die Chloride den gleichen beschleunigenden Einfluß auf die Stärkeverzuckerung. Unterschiede kommen erst in höheren Konzentrationen, wie wir sie in besonders schöner Weise bei der Speichelamylase gesehen haben, heraus.

Versuchsreihe 3.

In den Versuchen mit Malzdiastase war die Konzentration des Fermentes, wie in den Pankreatinversuchen, 1 : 10 000, die Versuchsdauer in den Acetatversuchen und den Versuchen mit destilliertem Wasser 2 Std., in den Boratversuchen 5 Std. Aus den Tabellen 4 a und 4 b ist zu ersehen, daß der Einfluß der Chloride sich auf die Malzdiastase in vollkommen anderer Weise äußert, wie auf die tierischen Diastasen. Während in saurer und neutraler Lösung selbst hohe Konzentrationen der Chloride die Wirksamkeit der Speichel- und Pankreasdiastase nicht beeinträchtigen, hemmen sie die Tätigkeit der Malzdiastase mit ansteigender Konzentration sehr stark. Eine Ausnahme bildet lediglich das Lithiumchlorid. Wie für die tierischen Diastasen, so gilt auch für die Malzdiastase, daß die Wirkung der Salze in schwach saurer und neutraler Lösung gleich ist. Eine Ausnahme bildet Magnesiumchlorid, das in isotoner Lösung die Zuckerbildung in rein wässerigem Milieu auf die Hälfte herabsetzt, während in saurer Lösung noch keine Hemmung auftritt. In 4-fach isotoner Lösung verzögern alle

Chloride mit Ausnahme vom Lithiumchlorid die Zuckerbildung sehr stark, am stärksten Natrium- und Magnesiumchlorid, am schwächsten Bariumchlorid. Die Zuckerbildung beträgt im ersten Falle nur noch ¼ der Kontrolle, im zweiten Falle rund die Hälfte. Auch in 2-facher isotoner Lösung ist das Natrium und Magnesium den übrigen Salzen an Giftigkeit überlegen. Die Hemmung beträgt beim Natrium- und

Tabelle 4 b. Diastase.

Zusätze	Maltose % der Kontrolle						
	P_H = 5,65		= 7,00		= 8,15		
	Acetat-puffer		dest. Wasser		Boratpuffer		
	1	2	Mittel	1	2	Mittel	
Kontrolle	100	100	100	100	100	100	100
LiCl 0,25 isoton	105	109	107	102	102	102	68
" 0,5 "	105	106	106	102	102	102	47
" 1 "	104	105	105	101	101	101	33
" 2 "	103	103	103	99	99	99	25
" 4 "	100	100	100	96	95	96	23
NaCl 0,25 "	105	107	106	102	102	102	78
" 0,5 "	104	105	105	101	101	101	69
" 1 "	89	90	90	98	101	100	54
" 2 "	32	34	33	31	32	32	33
" 4 "	27	30	29	26	26	26	28
KCl 0,25 "	107	109	108	103	105	104	70
" 0,5 "	107	107	107	101	104	103	70
" 1 "	105	105	105	101	103	102	57
" 2 "	103	103	103	99	103	101	52
" 4 "	32	34	33	47	46	47	52
$MgCl_2$ 0,25 "	108	110	109	102	102	102	70
" 0,5 "	105	106	106	75	71	73	49
" 1 "	103	103	103	50	43	47	32
" 2 "	43	43	43	38	41	40	27
" 4 "	26	23	25	37	37	37	26
$CaCl_2$ 0,25 "	102	104	103	100	101	101	66
" 0,5 "	99	101	100	98	97	98	62
" 1 "	91	93	92	95	93	94	58
" 2 "	66	74	70	89	72	81	48
" 4 "	34	35	35	47	52	50	47
$SrCl_2$ 0,25 "	105	108	107	103	102	103	72
" 0,5 "	103	105	104	101	97	99	70
" 1 "	83	90	87	94	90	92	55
" 2 "	45	44	45	49	49	49	50
" 4 "	36	41	39	47	46	47	48
$BaCl_2$ 0,25 "	106	109	108	104	102	103	74
" 0,5 "	104	103	104	103	100	102	69
" 1 "	102	102	102	101	97	99	68
" 2 "	72	72	72	78	68	73	63
" 4 "	42	39	41	55	52	54	66

Tabelle 4 a. Diastase.

Zusätze	mg Maltose					
	P_H=5,65		= 7,00		= 8,15	
	Acetatpuffer		dest. Wasser		Boratpuffer	
	1	2	1	2	1	2
Kontrolle	89,6	86,4	100,0	98,5	69,0	73,8
LiCl 0,25 isoton	94,5	94,0	102,0	101,0	48,4	49,0
" 0,5 "	94,0	92,0	101,0	100,2	32,4	33,8
" 1 "	93,0	91,0	101,0	100,0	22,4	24,2
" 2 "	92,0	89,0	99,0	98,0	16,5	17,0
" 4 "	89,5	86,5	96,5	93,5	15,2	17,6
NaCl 0,25 "	94,0	92,0	102,0	101,0	53,5	53,2
" 0,5 "	93,0	90,6	101,4	100,0	47,5	52,9
" 1 "	80,0	77,5	98,5	89,5	37,2	32,8
" 2 "	28,6	29,0	31,8	31,0	22,8	23,5
" 4 "	24,5	25,5	26,2	25,6	19,0	21,1
KCl 0,25 "	96,0	94,0	103,0	103,5	48,4	50,6
" 0,5 "	96,0	92,6	102,5	103,0	48,0	52,2
" 1 "	94,0	91,0	101,5	102,0	39,0	46,6
" 2 "	92,0	89,5	99,5	102,0	35,8	42,5
" 4 "	29,0	29,0	47,6	45,5	35,6	38,8
$MgCl_2$ 0,25 "	96,5	94,5	102,0	101,0	48,4	50,5
" 0,5 "	94,5	92,0	75,4	69,4	34,8	39,4
" 1 "	94,2	89,5	50,5	42,5	24,0	27,3
" 2 "	38,6	37,2	30,4	40,8	18,6	22,8
" 4 "	23,2	19,7	37,6	36,6	17,6	21,8
$CaCl_2$ 0,25 "	91,5	89,6	100,0	99,5	45,5	48,7
" 0,5 "	89,0	87,5	98,0	95,0	42,5	45,5
" 1 "	82,0	80,5	95,0	91,0	40,0	41,8
" 2 "	59,0	64,0	89,0	77,5	32,8	34,2
" 4 "	30,4	30,0	47,6	51,0	32,4	33,8
$SrCl_2$ 0,25 "	94,5	93,5	103,5	101,0	54,5	53,5
" 0,5 "	92,0	90,6	101,0	96,0	48,4	47,0
" 1 "	74,5	77,5	94,0	89,0	38,0	40,7
" 2 "	40,0	38,2	49,6	48,5	34,2	37,4
" 4 "	32,4	35,2	47,1	45,5	32,8	33,2
$BaCl_2$ 0,25 "	95,0	94,0	104,0	100,2	51,0	50,5
" 0,5 "	93,0	89,6	103,0	99,0	47,4	50,0
" 1 "	91,5	87,5	101,0	96,0	47,0	49,3
" 2 "	65,0	61,7	78,0	67,4	47,0	46,5
" 4 "	36,0	33,5	55,5	51,8	45,2	46,2

Magnesiumchlorid rund 60—65%. Kaliumchlorid ist in gleicher Konzentration bereits ohne Einfluß, während Calcium- und Bariumchlorid um rund 30% hemmen. In stärkeren Verdünnungen hört die Hemmung auf, und bei 0,25-facher Isotonie ist die Zuckerbildung sogar meist leicht gesteigert. Auch bei Malzdiastase nimmt das Lithiumchlorid in saurer Lösung eine Sonderstellung ein, wie es auch für die Pankreasdiastase in alkalischer Lösung der Fall ist. Die Malzdiastase wird durch Lithiumchlorid selbst in hohen Konzentrationen im Gegensatz zu den übrigen Chloriden nicht in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt, die Pankreasdiastase wird in alkalischer Lösung sehr viel schwächer aktiviert und das in abnehmendem Maße mit zunehmender Konzentration, während die übrigen Chloride durch alle Konzentrationen hindurch gleich stark fördernd wirken. In alkalischer Lösung ist das Wirkungsbild der Chloride im Prinzip das gleiche wie in saurer Lösung: zunehmende Hemmung mit ansteigender Konzentration. Auch das Lithiumchlorid bildet dabei keine Ausnahme, wie es in saurer Lösung der Fall war. Im Gegensatz zum sauren Milieu ist in alkalischer Lösung der hemmende Einfluß der Chloride bereits in 0,25-fach isotoner Lösung stark ausgeprägt. Die Hemmungen betragen hier bereits 25—30%, sind also für alle Chloride von annähernd der gleichen Größenordnung. Unterschiede ergeben sich erst bei höheren Konzentrationen. Dabei zeigt sich, daß die hemmenden Einflüsse bei 4-facher Isotonie am stärksten beim Lithium sind, also dem Element, mit dem niedrigsten Atomgewicht. Die Hemmung beträgt rund 70%. Sie läßt nach mit Zunahme des Atomgewichtes der Metalle. Die Chloride von Natrium und Magnesium, zwei Elemente von fast dem gleichen Atomgewicht, hemmen auch um den gleichen Betrag (70%), desgleichen die dem Atomgewicht nach zusammengehörenden Elemente Kalium und Calcium um 50%. Auch für das Strontium macht die Hemmung den gleichen Betrag aus. Das Bariumchlorid verzögert nur die Zuckerbildung um 35%.

Bilden wir in gleicher Weise, wie für die Speicheldiastase bei alkalischer Lösung gezeigt wurde, den Quotienten aus der Zuckerbildung bei 4-facher Isotonie zur Zuckerbildung bei 0,25-facher Isotonie, so ergeben sich folgende Werte, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 5.

E.	A. G.	Qu.	E.	A. G.	Qu.
Li	6,94	0,34	—	—	—
Na	23,00	0,37	Mg	24,32	0,40
K	39,10	0,69	Ca	40,07	0,71
—	—	—	Sr	87,63	0,61
—	—	—	Ba	137,37	0,92

Die dem Atomgewicht nach zusammengehörenden Elemente verhalten sich hinsichtlich des Einflusses ihrer Chloride auf den Stärkeabbau gleich. Das trifft zu in gleicher Weise für das Verhalten der Speichel- und Malz-

diastase in alkalischer Lösung. Etwas aus der Reihe fällt lediglich das Strontiumchlorid bei Malzdiastase. Der Unterschied der beiden Diastasen besteht darin, daß die Chloride mit ansteigender Konzentration den hemmenden Einfluß auf die Malsdiastase verstärken, den fördernden Einfluß auf die Speicheldiastase aber abschwächen. Die Wirksamkeit der tierischen Diastasen wird in alkalischer Lösung durch die Chloride der Alkalien und Erdalkalien sehr erheblich gesteigert, die Wirksamkeit der pflanzlichen Diastasen dagegen aber stark herabgesetzt.

Übersichtstabelle 6.

Zusätze	Maltosebildung : % der Kontrolle								
	P_H = 5,65			= 7,00			= 8,15		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
LiCl 0,25 isoton	117	113	107	116	105	102	455	195	68
" 0,5 "	115	110	106	115	100	102	345	161	47
" 1 "	110	103	105	113	97	101	267	139	33
" 2 "	99	89	103	109	83	99	191	105	25
" 4 "	96	75	100	104	70	96	124	80	23
NaCl 0,25 "	112	118	106	117	115	102	595	289	76
" 0,5 "	112	115	105	116	107	101	540	279	70
" 0,1 "	109	110	90	115	106	100	535	268	49
" 2 "	106	104	33	114	104	32	540	238	33
" 4 "	98	96	29	111	95	26	532	224	28
KCl 0,25 "	115	120	108	117	115	104	618	324	75
" 0,5 "	112	119	107	117	114	103	586	314	73
" 1 "	109	116	105	116	112	102	592	314	60
" 2 "	105	114	103	115	111	101	564	308	55
" 4 "	101	107	33	111	103	47	581	306	52
$MgCl_2$ 0,25 "	111	122	109	116	115	102	550	314	69
" 0,5 "	108	108	106	104	114	73	532	312	51
" 1 "	104	103	103	102	99	47	538	253	35
" 2 "	91	98	43	100	94	40	537	219	29
" 4 "	74	89	25	94	84	37	534	198	28
$CaCl_2$ 0,25 "	114	115	103	115	110	101	536	333	66
" 0,5 "	109	109	100	111	106	98	555	331	62
" 1 "	105	106	92	108	102	94	576	328	58
" 2 "	99	97	70	100	93	81	606	322	47
" 4 "	90	82	35	98	83	50	610	295	47
$SrCl_2$ 0,25 "	112	116	107	117	109	103	571	329	76
" 0,5 "	109	113	104	114	108	99	550	334	67
" 1 "	107	112	87	112	107	92	515	325	55
" 2 "	99	98	45	110	101	49	524	322	50
" 4 "	94	73	39	103	67	47	506	313	46
$BaCl_2$ 0,25 "	112	121	108	117	115	103	570	339	71
" 0,5 "	111	117	104	115	112	102	557	345	69
" 1 "	109	108	102	112	104	99	574	350	67
" 2 "	101	105	72	108	100	73	569	352	66
" 4 "	92	96	41	100	92	57	601	352	65

1 = Speichel 2 = Pankreatin 3 = Malzsmylase

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluß der Chloride der Alkalien und Erdalkalien auf die Wirksamkeit von diastatischen Fermenten in saurer, neutraler und alkalischer Lösung untersucht. Die Wirkung der Chloride ist in neutraler und saurer Lösung gleich. In schwachen Verdünnungen beschleunigen sie die Verzuckerung der Stärke in geringem Umfang (15—20%). Durch höhere Konzentrationen der Chloride wird die Wirksamkeit der Malzdiastase sehr stark herabgesetzt, besonders stark durch Natrium- und Magnesiumchlorid (70%), gleichfalls sehr stark (über 50%) durch die übrigen Chloride, nicht aber durch Lithiumchlorid. Die tierischen Amylasen werden unter den gleichen Bedingungen in ihrer Wirksamkeit nicht oder nur sehr wenig beeinträchtigt. Die tierischen Diastasen verhalten sich also anders wie die pflanzlichen Diastasen. Besonders deutlich und charakteristisch ist die Wirkung der Chloride auf die diastatischen Fermente in alkalischer Lösung, durch die die Wirksamkeit der Diastasen sehr stark verringert wird, wenn auch die Maltosebildung nicht die Höhe der bei optimaler Reaktion gebildeten Maltose erreicht. Die pflanzliche Diastase wird im Gegensatz zu tierischen Diastasen durch die Cloride noch weiter geschädigt. Es addieren sich hier die hemmenden Einflüsse der alkalischen Reaktion und der Chloride. Das unterschiedliche Verhalten der tierischen und pflanzlichen Diastasen beruht darauf, daß die tierischen Diastasen im Gegensatz zu den pflanzlichen Diastasen mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und Chloraten Fermentkomplexe bilden, sogen. Salzamylasen, die gegenüber der salzfreien Amylase ein verschiedenes PH-Optimum besitzen. Bis vor wenigen Jahren herrschte allgemein die Ansicht vor, daß die tierischen Diastasen nur in Anwesenheit von Salzen wirksam seien. Myrbaeck[16]) erbrachte den Nachweis, daß die salzfreie Amylase ihr Wirkungsoptimum bei PH 6,0—6,1 hat, die Salzamylmasen jedoch ein Optimum von PH 6,8. Maximale Amylasewirkung tritt in Gegenwart von NaCl bei PH 6,8 auf. Die Zuckerbildung beträgt hier das 2½-fache der bei dem Optimum der salzfreien Amylase PH 6,0 gebildeten Menge. Phosphat, Sulphat und Acetat bilden keine Encymverbindung. Phosphat und Acetat dienen lediglich als Puffer. Der halbe Umsatz durch die salzfreie Amylase tritt bezogen auf das Wirkungsoptimum von PH 6,0—6,1 bei PH 4,9 und 7,0 auf, bei der Chloridamylase bei PH 5,3 und 7,9. Eine Aktivierung durch Salze muß daher vor allem bei schwach alkalischer Reaktion auftreten, weil eben die salzfreie Amylase erheblich alkaliempfindlicher ist als die Salzamylase. Bei PH 7,5 beträgt die Wirksamkeit der salzfreien Amylase nur noch $^1/_6$—$^1/_{10}$ der maximalen, die der Chloridamylase ¾. Für die pflanzlichen Diastasen gelten diese Beziehungen nicht. So wird in 0,25-facher isotoner Lösung die Zuckerbildung aus Stärke durch die Pankreasamylase auf das 5-fache gesteigert, durch die Speicheldiastase auf das 3-fache, während bei der Malzdiastase die Hemmung bereits 25—30% beträgt. Mit ansteigender Konzentration ver-

[16]) Ztschr. für physiol. Chem. 159, 1, 1926.

ändert sich die Wirkung der Chloride in einer für jedes Kation charakteristischen Weise: es erfolgt ein zunehmendes Nachlassen der fördernden Einflüsse bei tierischen Diastasen und eine steigernde Hemmung bei pflanzlichen Diastasen. Bildet man den Quotienten aus den Zuckerwerten bei 4-facher Isotonie der Chloride zu den Zuckerwerten bei 0,25-facher Isotonie, so ergeben sich für die Speichel- und Malzdiastasen charakteristische Beziehungen. Der Abfall der Förderung bzw. die Zunahme der Hemmung ist umso stärker, je niedriger das Atomgewicht der Metalle ist. Es zeigt sich, daß Metalle, wie Natrium und Magnesium bzw. Kalium und Calcium, auch den gleichen Quotienten aufweisen. Mit ansteigendem Atomgewicht nimmt der Quotient zu und ist beim Barium bei der Malzamylase fast gleich 1, bei der Speicheldiastase sogar größer als 1, d. h. durch sehr starke Bariumkonzentrationen wird die Zuckerbildung stärker angeregt als durch niedere, während bei den anderen Chloriden ein umso stärkeres Absinken auftritt, je niedriger das Atomgewicht des entsprechenden Metalles ist. Die Arbeit erbrachte mithin den Beweis, daß für die Wirkung der Chloride nicht, wie früher angenommen wurde, allein das Cl-Ion maßgebend ist, sondern auch das Kation.

Das unterschiedliche Verhalten der Chloride der Alkalien und Erdalkalien auf die Wirkung der diastatischen Fermente findet weiterhin ihre Erklärung nach der Stellung der Kationen in den Hofmeisterschen Kationenreihen[17]). Hofmeister untersuchte den Einfluß verschiedener hypertoner Neutralsalzlösungen auf den Quellungszustand von Gelatineplatten. Je nach dem verwendeten Salz nahm der Quellungszustand der Gelatineplatten zu oder ab. Von den Alkalichloriden bewirkte Lithiumchlorid die stärkste Zunahme der Quellung; auch Natriumchlorid steigert die Wasseraufnahme der Gelatine, während Kaliumchlorid zu einer Wasserabgabe der Gelatine, also einer Entquellung, führt. Unter den Erdalkalichloriden wirkt das Magnesiumchlorid quellend und Calciumchlorid entquellend auf die Gelatine ein. In unseren Versuchen erhalten wir bei Verwendung von isotonen und hypertonen Chloridlösungen die höchsten Maltosewerte bei den entquellend wirkenden Chloriden, die niedrigsten Werte, bei dem am stärksten quellend wirkenden Lithiumchlorid. Man darf aus diesen Versuchen folgern, daß sich die Wirkung der Chloride auf den Quellungszustand der kolloiden diastatischen Fermente erstreckt; da das Subtrat der Fermentwirkung (Stärke) gleichfalls kollodial ist, so wird auch dessen Verteilungszustand durch die Salze verändert werden. Die entquellend wirkenden Chloride bewirken eine Aktivierung der durch die alkalische Reaktion zum Quellen gebrachten Fermente, die hierdurch in ihrer Wirkung stark geschädigt werden. Durch die entquellende Salzwirkung wird diese Schädigung zum Teil wieder ausgeglichen, nicht aber durch die quellend wirkenden Salze. In starken Verdünnungen zeigt sich nur die Chloridwirkung, die infolge Bildung der Chloridamylasen Fermentaktivierung zur

[17]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 28, 210, 1891.

Folge hat. Die Eigenwirkung der Salze tritt erst in höheren Konzentrationen in Erscheinung. Die Beziehungen der Chloridwirkung zum Atomgewicht des Kations stimmen mit der Stellung der Kationen innerhalb der Hofmeisterschen Kationenreihen überein.

Die stark fördernde Wirkung der Chloride kann u. U. bei pathologischen Zuständen besonders bei salzfreier Ernährung für die Verdauung der Stärke im Darm von Bedeutung werden. Die salzfreie Amylase des Pankreas ist bei der alkalischen Reaktion des Dünndarms von PH ca. 8 fast wirkungslos. Normalerweise findet trotzdem bei dieser Reaktion ein Stärkeabbau statt, weil stets wieder mit der Nahrung aufgenommene Chloride besonders Kochsalz mit der Diastase stark wirksame Chloriddiastasen bilden. Beim Kochsalzentzug der Nahrung, z. B. bei Nierenerkrankungen mit Ödemen, wird die Kohlehydratverdauung im Darm nur dann eingeschränkt sein, wenn gleichzeitig eine Achylie des Magens besteht. Infolge der fehlenden Salzsäureproduktion herrscht dann ein Mangel von Chloriden im Darm, die bei Neutralisierung der Magensalzsäure durch die gallensauren Alkalien gebildet werden. Nach Untersuchungen von Haarmann und Folsche[18]) schützen von den Salzen besonders Sulfate die tierischen Amylasen bei alkalischer Reaktion vor den Verfall, obgleich sie nicht wie die Chloride mit den Diastasen Salzdiastasen bilden. Soll bei Nierenkranken und bestehender Achylie des Magens die Stärkeverdauung im Darm ungestört verlaufen, so wäre zu fordern, daß bei Kochsalzentzug andere Chloride, wie z. B. Kaliumchlorid oder Natriumsulfat, wodurch keine Wasserretention hervorgerufen wird, verabfolgt werden.

[18]) Biochem. Ztschr. 283, 312, 1936.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich Herrn Dr. med. et Dr. phil. W. Haarmann für die gütige Überlassung des Themas und die Durchsicht der Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 7. April 1912 wurde ich als Sohn des Amtsgerichtsrats Bartscher in Grevenbrück geboren. In Beverungen besuchte ich die Volksschule und in Warendorf das Gymnasium. Dort legte ich Ostern 1932 die Reifeprüfung ab. In Münster begann ich anschließend das Studium der Zahnheilkunde und machte im Sommer-Semester 1934 das Physikum. Dann unterbrach ich das Studium und trat für ein Jahr freiwillig in die Wehrmacht ein. Als Unteroffizier und Offiziersanwärter wurde ich entlassen.

Ich setzte das Studium an der Universität Münster fort und machte am 23. April 1937 die Staatsprüfung mit dem Prädikat „Sehr gut".